

JP-A-54-008672

Title: Production of Polyester Film

Abstract:

Purpose: To obtain a polyester film having uniform thickness and haze equal to the film prepared using one-stage longitudinal drawing method, and improved slipperiness, by drawing a non-crystalline polyethylene terephthalate film in the longitudinal direction, by heating the film while drawing, followed by drawing in the longitudinal direction.

⑬日本国特許庁
公開特許公報

⑪特許出願公開
昭54—8672

⑤Int. Cl.² 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ④公開 昭和54年(1979)1月23日
B 29 D 7/24 1 0 2 25(5) K 411 7327-4F
1 0 5 25(5) K 421 7327-4F 発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

④ポリエステルフィルムの製造法

大津市園山一丁目1番1号 東
レ株式会社滋賀事業場内

②特 願 昭52—73476

⑦出 願 人 東レ株式会社

②出 願 昭52(1977)6月21日

東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

⑦発 明 者 風間孝彦

明 細 書

1. 発明の名称 ポリエステルフィルムの製造法
2. 特許請求の範囲

(1) ポリエチレンテレフタレートを主成分とする実質的に非晶状態のフィルムを縦方向に複屈折率(Δn)が $1.0 \sim 1.2 \times 10^{-3}$ になるように延伸した後、少なくとも1.03倍の延伸倍率で100～150℃の表面を有するロールに、少なくとも0.5秒以上接触させ、しかる後に80～120℃の温度で2.5～4.5倍さらに縦方向に延伸することを特徴とするポリエステルフィルムの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリエチレンテレフタレート（以下PETと略記する）と主成分とする実質的に非晶状態のフィルムから易滑性の優れたフィルムを製造する方法に関するものであり、さらに詳しくいえば、PETの急冷フィルムを縦方向に3段階に分けて延伸することによりフィルム表面に発現する粒子状態を変化させ易滑性をさらに付与する方法に関するものである。

従来、フィルムを2段階以上に分けて延伸する方法は、種々公知であるが、それらの公知の方法では、従来から一般的に行なわれている1段階延伸に比して、易滑性に関し大きな改良効果がない。特に、縦方向に上記の公知の方法で延伸したフィルムをさらに直交する方向に延伸し2軸延伸フィルムとした場合は易滑性に関しては従来の1段縦延伸フィルムを横延伸して得たものと実際上同じものしか得られない。すなわち、公知の多段延伸方法を種々条件をかえても易滑性が改良されないばかりか、かえって悪化したり、厚み均一性、フィルムのヘイズ等が、従来の1段延伸より悪化するため、とくに、PETフィルムの製造には、ほとんど使用されていないのが実情である。

本発明者等は、1段縦延伸の特徴である厚み均一性、ヘイズおよびさらに横延伸するときの安定製造性を生かし、かつ易滑性の優れたフィルムを製造するための多段延伸方法を、鋭意検討し、本発明に達したのである。

すなわち、本発明の骨子は常法によつて得た非

品性PETフィルムを複屈折率が $1.0 \sim 1.2 \times 10^{-3}$ になるように縦方向に延伸(1段目)後、表面温度が $100 \sim 150^\circ\text{C}$ のロールに0.5秒以上接触させながら、縦方向に1.03倍以上の延伸を行ない(2段目)、さらに $80 \sim 120^\circ\text{C}$ の温度で縦方向に2.5倍から4.5倍延伸(3段目)することにある。

このようにして得られた1軸延伸フィルムをさらに横方向にも常法で2.5倍以上延伸し熱処理することにより、厚み均一性、ヘイズ等が一段縦延伸法と同等でかつ易滑性を良好化させるという従来にない2軸延伸フィルムが得られる。

以下に本発明の態様を詳しく説明する。

本発明におけるポリエチレンテレフタレートは酸成分としてテレフタル酸80%以上であり、グリコール成分は、エチレングリコールを80%以上からなるものであり、他の成分の量および種類の異なるものの共重合体あるいはブレンド物でもよい。

また、使用するポリマー中には重合段階でリン酸およびそれらのエステルあるいは無機粒子(シ

リカ、カオリン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウムなど)が含まれてもよいし、重合添ポリマーに無機粒子などをブレンドしてもよい。

このようにして得たポリマーを十分乾燥後 $280 \sim 290^\circ\text{C}$ にコントロールした押出機、フィルター、口金を通して熔融成型し、回転するドラム上にキャストし、急冷固化フィルムを得る。この急冷フィルムは実質的に非晶状態(以下Aフィルムという)である。次に、非晶状フィルムを縦方向にガラス転移温度以上で延伸し、複屈折率(以下 Δn という) $1.0 \sim 1.2 \times 10^{-3}$ のフィルム(以下B-1フィルムという)とする。複屈折率は以下の方法で求める。

すなわち複屈折率は、偏光顕微鏡とベレックのコンベンセータを用いて、レターデーション値を決定し、次式から複屈折率(Δn)を算出する。

$$\Delta n = n_2 - n_1 = \frac{R}{d}$$

n_1, n_2 : フィルム面内で直交する光源の屈折率。 n_2 が縦方向に相

当する。

R: レターデーション値

d: 試料厚み

B-1フィルムの Δn が 1.0×10^{-3} 以下では、後の工程を最適化しても易滑性が向上しないし、 1.2×10^{-3} 以上だと後の工程で結晶化の進行が著しく、特に2軸延伸に供する場合は2段目以降の縦延伸条件を本発明の範囲で最適化しても横延伸時にクリップで把持している近傍での破れが多発し、安定製造状態が得られず好ましくない。B-1フィルムは、延伸後ガラス転移温度以下に冷却するほうが、厚み均一性の点で好ましい。

次にB-1フィルムを表面が $100 \sim 150^\circ\text{C}$ にコントロールされたロールに0.5秒以上接触させながら、1.03倍以上の延伸を行ないB-2フィルムを得る。本延伸工程においてロール表面温度が 100°C 未満では易滑性付与がなく、 150°C 以上では厚み均一性が悪化する。本フィルムを用いて2軸延伸フィルムを製造する場合にはB-2フィルムの熱結晶化を極力低く押える必要がある。

PETの場合、B-2フィルム厚み方向全体の平均結晶化度は8%以下が好ましい。ただし、結晶化度0は完全結晶の密度を 1.45 g/cm^3 、完全非晶の密度を 1.33 g/cm^3 とし

$$c = \frac{\text{B-2フィルム密度} - 1.33}{1.45 - 1.33} \times 100(\%)$$

で、求めた数値である。

すなわち、2軸延伸にする場合には、第2段階の延伸における結晶化増大は、高々フィルムの表層部のみにとどめるべきであり、フィルム厚さ方向全体としては、微結晶の生成を極力押えることがポイントになる。そのため第2段目の延伸時のロール表面温度が 150°C のときでもフィルム温度は高々 135°C 以下にとどめることが好ましい。ロールへの接触時間は0.5秒未満では易滑性付与がない。必要な接触時間は易滑性付与要求の度合にもよるが、通常は1.5秒以上の条件が好ましく用いられる。本フィルムを用いて2軸延伸フィルムを製造する場合に安定した製造を得るために本工程はたかだか10秒以内に押えるべきである。

延伸倍率が1.03倍未満では、厚み均一性が悪化するとともに易滑性効果が減少するので好ましくない。本工程での最大倍率は接触させるロール表面温度にもよるが、1.30倍以下に押えるべきである。1.30倍を超えると易滑性は向上するもののフィルムへのヘイズも上昇し、結晶化度も15%以上にまで高まるため、本フィルムを2軸延伸することは、不可能となるので好ましくない。本工程で用いるロール表面材質はセラミック、あるいはエラストマー（バイトン（6フッ化プロピレンとフッ化ビニリデンを主とする共重合体で、デュボン社製商標名）、シリコーン、EPT（エチレンプロピレン共重合系）、ハイバロン（クロルスルホン化ポリエチレン）など）、あるいはポリホ化エチレン等の沸業樹脂などで、被覆されていることが好ましいが、熱伝達係数がクロムメッキロールよりも小さく、粘着が著しくおきない材質なら上記の材質以外でも使用しうる。なお、本工程での延伸のための加熱は上で述べたようなロールからの伝熱以外の方法（例えばラジエーション

ヒーター、熱風、熱媒中）だけでは本発明に述べる効果は発現しないが、ロールによる加熱と他の加熱手段との組合せは条件を適正化することにより、本発明の効果を得ることができる。B-2フィルムの延伸終了部のロールについては必要に応じて駆動で、かつフィルムをはさんで、非粘着ロールでニップできる構造であることが好ましい。

次に80~120℃の温度で2.5~4.5倍、縦延伸する（B-3フィルム）工程に入る。

延伸温度が80℃未満では、延伸後の配向が高くなるとともに、フィルム中の粒子近傍のボイドが大きくなり、ヘイズが高くなる。とくに、2軸延伸を行なう場合には、前後の理由によるフィルム破れが顕著で、かつヘイズの高いフィルムしか得られないので好ましくない。120℃を越えると、適正な配向度を有するフィルムを安定して得ることが困難なため、とくに2軸延伸用として用いる場合には、破れやすい状態と、2軸方向の強度が不十分な状態とが混在し、しかも幅方向の厚みむらも悪化するので好ましくない。

本工程では、ロールによる延伸あるいはロール間にラジエーションを設けてフリバスで延伸する方法、あるいは熱風を加熱源にする方法のいずれか、あるいはそれらの組合せでもよい。ここでいう延伸温度とは延伸開始時点のフィルム温度であり、ロール間で温度をコントロールする場合にはロール本数を十分に設置しておけば、ほぼロール表面温度±2℃以内にフィルム温度が入る。

本工程での延伸倍率が2.5倍未満では厚み均一性が悪化し好ましくなく、4.5倍を超えると熱結晶化が著しく促進され、とくにB-3フィルムを横方向に延伸して2軸延伸フィルムを作る場合は横延伸時に把持しているクリップ近傍からの破れが多発し安定した製造条件が得られない。なお、ロール材質等を適正化すれば第2段延伸と第3段延伸とは、ほぼ同一の温度でも延伸できるため、第2段目と第3段目の間に駆動のニップロールを配することにより、第3段目で予熱をせずに直接延伸させてしまうことも可能である。

以上の方法で得られたフィルムはそのままでも

縦方向に高い強度を有する易滑性、厚み均一性の優れたフィルムが得られるが通常は横方向の特性、縦裂き性を改良するために、横方向に常法により延伸温度90~140℃で2.5~4.0倍の2軸延伸し、150~240℃で熱固定して寸法安定性の優れたフィルムが得られるとともに、さらに、再縦延伸の場合は、横延伸を80~130℃、2.5~4.0倍行ない、縦方向に広幅ロールを用いて90~170℃で1.3~3.0倍延伸後、160~240℃で熱処理すると、縦方向に高い強度を有し、易滑性も十分そなわつたフィルムが得られる。

次に、図面について説明する。

第1図は、本発明のフィルム縦延伸における1段延伸装置の一列を示す図である。図において、ロール1、8はクロムメッキされた駆動冷却ロール、ロール1'はゴムライニングのニップロール、ロール2~7は、バイトンA（6フッ化プロピレンとフッ化ビニリデンの共重合体で、デュボン社商品名：肉厚2mm）の遊動加熱ロールである。

第2図は、本発明のフィルム縦延伸における2

段延伸装置の一例を示す図である。図において、ロール 9、15 はクロムメッキされた駆動冷却ロール、ロール 10～14 は バイトン A (同上：肉厚 3 mm) の遊動加熱ロールである。ロール 15' は、ゴムライニングのニップロールである。各ロール間の間隙はロール上でのスベリを極力押えるために、2 mm 程度の間隙にしており、また、ロール表面のトルクは、ロール 2～4 を 120 g とし、ロール 5、6 を 50 g になるよう調整している。

第 3 図は、本発明のフィルム縦延伸における 3 段延伸装置の一例を示す図である。図において、ロール 15、21、22 はクロムメッキされた駆動冷却ロール、ロール 16～20 はハイバロン 40 (デュボン社商品名：肉厚 2 mm) の遊動加熱ロールである。

第 4 図は、本発明のフィルム縦延伸装置の 1 段延伸区域(I)、2 段延伸区域(II)、3 段延伸区域(III)を連結した装置を示す図である。各ロールは前記、第 1～第 3 図に示すものと同じである。

実施例 1

3 段目は、ロール 18～20 の間で行なわれた。ロール 18 上のフィルムの温度を赤外式非接触温度計で測定した結果、約 105℃であつた。

次に、横方向に 3.6 倍、110℃で延伸後 220℃で熱処理して、厚み 11μ の 2 軸延伸フィルムを得た。2 軸延伸後の巻取速度は約 90 m/分であり、熱処理時間は 4 秒である。

比較例 1

実施例 1 と同じポリエチレンテレフタレート of 未延伸フィルム (厚み 130 μ, 幅 300 mm) を、第 4 図の装置の 1、2 段目をスルーにし、ロール 15 から以降を通して 1 段延伸した。延伸条件は 110℃、3.5 倍である。なお、本比較例では延伸はロール 19 と 20 との間で実質的に行なわれ、ロール 19 上でのフィルム温度は実施例と同じ方法で測定した結果は 90℃であり、 $\Delta n = 8.6 \times 10^{-2}$ であつた。このフィルムを、実施例 1 と同じ条件で横延伸、熱処理した。

比較例 2

実施例 1 と同じ条件の未延伸フィルムを用い、

常法により重合した固有粘度 0.60 のポリエチレンテレフタレート (平均粒径 2.3 μ のカリオンを 0.1% 重合時に添加) を 170℃で 3 時間乾燥後 285℃で押出しし、Tダイからシート状にて 30℃に保たれた回転ドラムに接触させ急冷固化して幅 300 mm、厚み 200 μ の未延伸フィルムを得た。なお回転ドラムに溶融ポリマーを密着させるとき公知の静電キャスト法を用いた。

次に、第 4 図に示す装置を用い、下記条件で、縦延伸を行なつた。

工 程	ロール表面 温 度	倍 率	Δn	ロールとの 接触時間
1 段目	100℃	1.5	5.0×10^{-3}	—
2 段目	120℃	1.06	—	2.0 秒
3 段目	110℃	3.5	8.5×10^{-2}	—

このとき、1 段目では実質的に延伸がロール 5 から 7 の間で、

2 段目は、ロール 10～14 の間で、

以下の条件で縦延伸した。

工 程	ロール温度	倍 率	Δn
1 段目	100℃	1.5	5.0×10^{-3}
2 段目	60℃	1.01	—
3 段目	130℃	3.5	8.3×10^{-2}

3 段目の延伸は、実質的に第 4 図のロール 19 と 20 との間で行なわれ、ロール 19 上でのフィルム温度は 109℃であつた。このフィルムを実施例 1 と同じ条件で、横延伸、熱固定し、11 μ の 2 軸延伸フィルムを得た。

実施例 2

実施例 1 において、ロール 10、11 を 60℃に下げた以外は全て同じ設定条件で 2 軸延伸した。

工程	ロール表面 温度	倍 率	Δn	ロールとの 接触時間
1 段目	100℃	1.5	5.0×10^{-3}	—
2 段目	120℃	1.06	—	0.9 秒
3 段目	110℃	3.5	8.7×10^{-2}	—

比較例 3

実施例 2 において 2 段目の 延伸倍率を 1.01 に下げた以外は全く同じ条件で 2 軸延伸したフィルムを得た。

実施例 3

実施例 1 において、ロール 16~20 の表面温度を 20℃ に下げた以外は 全く同じ条件で縦延伸、横延伸して、2 軸延伸フィルムを得た。本実施例での 3 段目の縦延伸は 実質的にロール 15 と 16 との間で行なわれ、ロール 15 から出た 直後のフィルム温度は 108℃ であつた。

実施例 1~3、比較例 1~3 で得たフィルムの特性を次表に示す。

段目倍率分、すなわち、約 1.55 倍 総合縦延伸倍率を高められるので、未延伸フィルムの速度が同じであれば生産性、すなわち製造スピードは 55% も高められる可能性がでる。例えば、通常の 1 段縦延伸で 2 軸延伸フィルムを得るときの製造スピードの上限を V_1 m/min とすると、本発明による上限スピード V_2 m/min は $V_2 = V_1 \times 1.55$ が得られる。

特開 昭54-8672(5)
これらの結果を要約すると、次のとおりである。

- (1) 実施例 1 と比較例 1 (1 段延伸) の比較から、本発明によれば、同じヘイズ、厚みむらで摩擦係数が低下することがわかる。
- (2) 実施例 2 は、2 段目の延伸工程での加熱ロールとの接触時間を実施例 1 より短縮させた条件であるが、本条件でも比較例 1 より摩擦係数で有利なことがわかる。
- (3) 比較例 3 は、2 段目の延伸倍率を、本発明の範囲外にした条件であり、ヘイズと厚みむらの悪化が著しいことがわかる。
- (4) 比較例 2 は、2 段目の延伸温度と倍率の両者を本発明の範囲外にした条件であり、ヘイズ、摩擦係数が悪化していることがわかる。
- (5) 実施例 3 は、実質的に 2 段目と 3 段目をニップロールをはさんで直結させた条件であり、比較例 1 に比して摩擦係数、厚みむらが良化していることがわかる。

また、本発明に従えば、フィルム品質を同等以上のレベルに保つたまま、第 1 段目倍率 \times 第 2

テスト条件	フィルム ヘイズ ^{a)} (%)	摩擦係数 ^{b)} (静/動)	縦方向破断 強度 ^{c)} (kg/mm ²)	縦方向の厚 みむら ^{d)} (%)
実施例 1	1.5	0.7 / 0.45	25.9	7.2
比較例 1	1.5	1.0 / 0.65	26.3	7.5
2	2.3	1.1 / 0.70	26.5	7.0
実施例 2	1.7	0.9 / 0.49	26.0	7.07
比較例 3	1.9	0.9 / 0.60	25.4	10.3
実施例 3	1.5	0.75 / 0.45	26.0	5.9

注：a) ヘイズの測定は ASTM D-1003 による。

b) 摩擦係数 (静/動) の測定は ASTM D-1894 による。

c) 縦方向破断強度の測定は JIS C-2318 による。

d) 縦方向の厚みむらの測定は、縦方向に 10m 電子マイクロで測定した厚みチャートから求めた厚みむらの絶対値をベース厚みで割つて 100 倍した値。

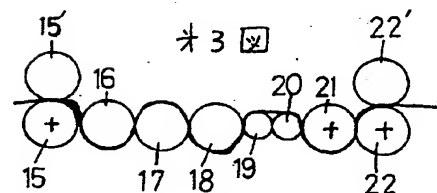
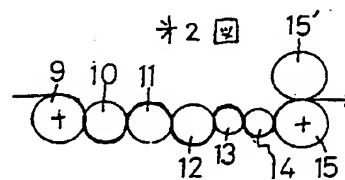
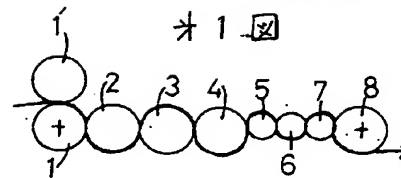
4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図、第3図は本発明方法を実施するためのそれぞれ1段目、2段目、3段目の延伸装置の一例を示すものである。

第4図は、本発明方法を実施するためのフィルム縦延伸装置の一例を示すものである。

- ロール 1, 8, 9, 21, 22 : 冷却駆動ロール
(クロームメッキ)
- ロール 1', 15', 22' : ニップロール
(ゴムライコング)
- ロール 2~7, 10~14 : 遊動加熱ロール
(バイトン A)
- ロール 15~20 : 遊動加熱ロール
(ハイパロン 40)

特許出願人 東レ株式会社



※ 4 図

